

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАССЕЯНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТИТОВЫХ СИСТЕМАХ

© 2019 г. Л. Н. Когарко

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19  
e-mail: kogarko@geokhi.ru*

Поступила в редакцию 21.03.2019 г.

После доработки 17.04.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

Установлены закономерности распределения и фракционирования стратегических металлов (Zr, Hf) в интрузии Кугда (Полярная Сибирь). Содержания исследованных элементов заметно превышают концентрации этих элементов других формаций (Zr 246 ppm, Hf 7.4 ppm). Отмечается значительный рост Zr и Hf от ранних пород (оливиниты, мелилитовые породы) к более поздним продуктам дифференциации (сиенитам) до 570 ppm Zr и 16 ppm Hf. В процессе эволюции магматической системы Кугда отмечается заметное фракционирование Zr и Hf. Отношение Zr/Hf в дайковой породе, приближающейся по составу к первичной магме массива Кугда, и ранних интрузиях довольно близко к хондритовому (Zr/Hf=37) (McDonough, Sun, 1995), в то время как в самых поздних фазах это отношение резко возрастает — почти в 5 раз. Наши исследования показали, что коэффициент распределения Hf ( $K_d=0.58$ ) в щелочных пироксенах заметно выше по сравнению с Zr ( $K_d=0.40$ ). Отсюда следует, что фракционирование этого минерала приводит к росту Zr/Hf отношения в остаточных жидкостях.

Другим минералом, концентрирующим цирконий до 400 ppm и Hf до 15–20 ppm, является перовскит, который имеет очень широкое поле кристаллизации в породах массива Кугда, в особенности в наиболее ранних породах — оливинитах. Наши данные показали, что отношение Zr/Hf в перовскитах оливинитов колеблется в пределах 23–27, то есть заметно ниже хондритового и этой величины в первичной магме. Ранняя кристаллизация перовскита является главной причиной повышения Zr/Hf отношения в мелилитолитах (до 54). Таким образом, главным процессом формирования массива Кугда была непрерывная кристаллизационная дифференциация, сопровождавшаяся заметным фракционированием породообразующих и акцессорных минералов (пироксен и перовскит).

**Ключевые слова:** цирконий, гафний, редкометалльные месторождения, Полярная Сибирь, редкие земли

**DOI:** 10.31857/S0016-752564121215-1221

### ВВЕДЕНИЕ

Цирконий и гафний являются ценными металлами и относятся к группе стратегических, их потребление непрерывно растет в индустрии высоких технологий. Концентрации этих элементов наиболее высокие в щелочных породах. В этой связи проведение экспертизы по запасам этих металлов в комплексах щелочных пород важно для роста рудного потенциала России.

Были проведены исследования химического состава всех пород (табл. 1, 2) и геохимии циркония и гафния в ультраосновном щелочно-карбонатитовом массиве Кугда (Полярная Сибирь) (табл. 3). Особенностью массива Кугда является резко недосыщенный в отношении кремнезема

и высококальциевый состав исходной магмы. Это привело к широкому развитию оливинитов и ларнит-нормативных мелилитовых разностей.

### Геология массива Кугда

Крупнейшая в мире ультраосновная-щелочная Маймечка-Котуйская провинция занимает площадь около 74300 км<sup>2</sup> и располагается к северо-востоку от Сибирских платобазальтов. Она включает 32 ультраосновные щелочные интрузии, крупный объем щелочных лав и даек, а также несколько карбонатитовых тел.

Массив Кугда представляет собой изометричное воронкообразное тело площадью 16 км<sup>2</sup> (рис. 1).

**Таблица 1.** Средние содержания главных элементов в породах массива Кугда, мас. % (46 анализов)

Оксиды	Мельтейгит	Сиенит	Оливинит	Мелилитолит	Ийолит	Форстеритит	Дайка
SiO <sub>2</sub>	45.64	60.05	32.84	39.58	43.51	32.2	42.99
TiO <sub>2</sub>	3.42	1.15	7.19	2.7	2.37	3.54	3.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.7	13.07	1.1	4.29	16.6	8.31	8.93
FeO	12.56	8.4	19.39	10.45	8.07	9.86	13.02
MnO	0.28	0.08	0.24	0.11	0.13	0.22	0.2
MgO	11.6	1.44	32.16	12.55	4.64	39.37	10.07
CaO	12.04	2.53	3.72	26.92	10.66	2.51	13.22
Na <sub>2</sub> O	3.22	5.84	0.09	2.09	9.82	0.39	2.31
K <sub>2</sub> O	2.16	6.75	0.2	0.49	3.23	2.24	2.91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.4	0.11	0.05	0.06	0.92	0.06	0.41
Собщ	0.02	0.01	-	0.02	0.08	-	-
Сумма	100.04	99.43	96.98	99.26	100.03	98.7	97.84

**Таблица 2.** Отношение Zr/Hf в перовскитах массива Кугда, ppm (46 анализов)

№ образца	Минерал	Zr	Hf	Zr/Hf
кх-6	Оливинит	243	11	22
кх-12	Оливинит	283	11.8	24
кх-35	Оливинит	193.3	8.2	93.7
кх-14	Оливинит	212.2	8.3	25.4
кх-9	Оливинит	442	17	25.9
кх-114	Оливинит	337.2	13.8	24.2
кх-97	Мелилитолит	449.3	16.8	26.6
кх-52	Мелилитолит	308.5	12.5	24.5
кх-21	Мелилитолит	425.6	16	26.4
кх-61	Мелилитолит	333.1	13.6	24.4
кх-45	Фоскорит	3111	99	31.4
кх-90	Фоскорит	443.2	15.1	28
кх-43	Фоскорит	511.7	18.8	27.1

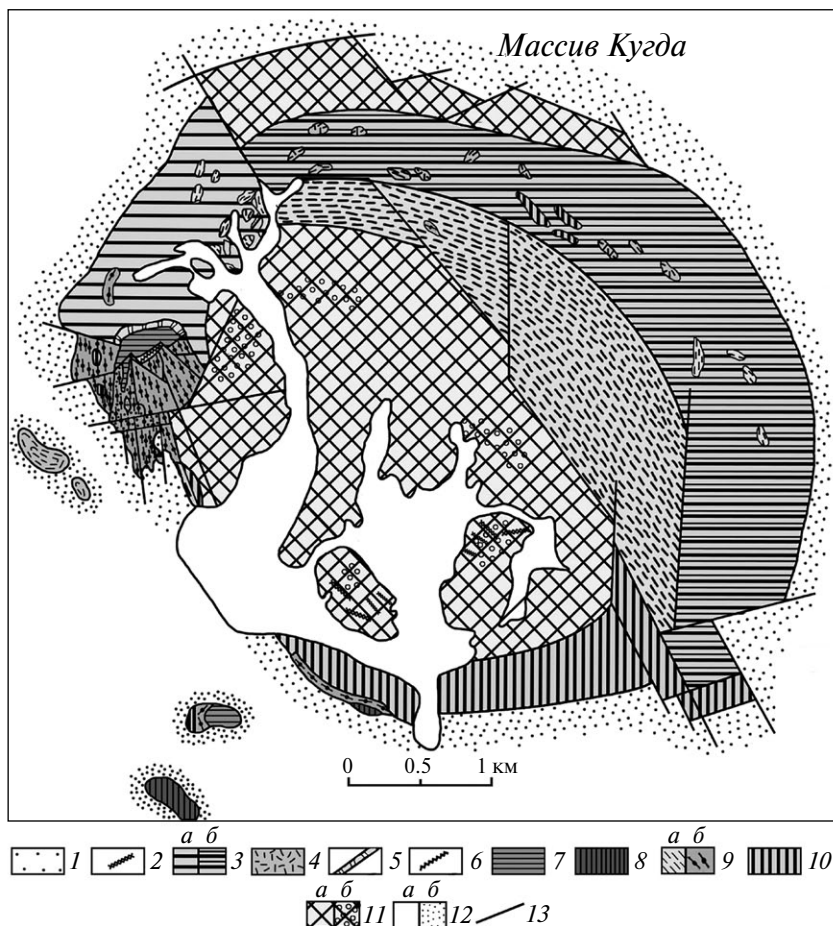
Вмещающие породы представлены горизонтально залегающими доломитами среднего кембрия. Центральный тип строения массива подчеркивается грубоконцентрическим расположением интрузивных фаз массива. В развитии комплекса Кугда выделяется шесть интрузивных фаз, в результате которых последовательно возникли (Егоров, 1991):

1) шток оливинитов (оливиниты, рудные оливиниты, перовскитовые магнетититы, магнетититы). Эта интрузия характеризуется магматической расслоенностью местами переходящей в ритмичную расслоенность;

2) кольцевая интрузия мелилитолитов, также с проявлением магматической расслоенности — чередованием турьяитов, ункомпагритов и окаитов;

**Таблица 3.** Примеры распределения циркония и гафния в ряде пород массива Кугда, ppm (31 образец)

№ образцов	Порода	Zr	Hf	Zr/Hf
Кх-86	Мельтейгит	301.00	9.00	33.44
Кх-47	Мельтейгит	215.00	4.90	43.88
Кх-135	Мельтейгит	330.00	6.80	48.53
Кх-80	Мельтейгит	30.00	3.60	8.33
Кх-27	Мельтейгит	135.00	3.70	36.49
Кх-85а	Сиенит	263.00	7.20	36.53
Кх-29	Сиенит	500.00	10.00	50.00
Кх-30	Сиенит	310.00	5.00	62.00
Кх-85б	Сиенит	260.00	6.10	42.62
Кх-125	Сиенит	145.00	3.10	46.77
Кх-35	Оливинит	19.90	0.89	22.36
Кх-12	Оливинит	83.60	4.70	17.79
Кх-9	Оливинит	26.70	1.20	22.25
Кх-0	Оливинит	34.80	1.70	20.47
Кх-35	Оливинит	23.60	1.80	13.11
Кх-14	Оливинит	94.00	4.90	19.18
Кх-97	Мелилитолит	400.00	7.20	55.56
Кх-52	Мелилитолит	95.00	4.10	23.17
Кх-21	Мелилитолит	13.90	0.51	27.25
Кх-61	Мелилитолит	13.10	0.54	24.26
Кх-84	Ийолит	550.00	7.70	71.43
Кх-28	Ийолит	80.00	9.90	8.08
Кх-32	Ийолит	240.00	3.60	66.67
Кх-34	Уртит	147.00	4.00	36.75
Кх-88	Фоскорит	98.00	1.90	51.58
Кх-90	Фоскорит	166.00	4.80	34.58
Кх-43	Фоскорит	75.00	0.50	150
Кх-45	Фоскорит	480.00	2.10	228.57
Кх-99-10	Дайка	399.17	8.98	44.44
Кх-110-15	Дайка	421.38	9.23	45.66
Кх-87	Якупирангит	234.00	6.90	33.91



**Рис. 1.** Схематическая геологическая карта массива Кугда. Составил С.Л. Егоров с частичным использованием материалов Т.Л. Гольдбурт и К.М. Шихориной.

1 — аллювиальные и флювиогляциальные отложения; 2—12 раннетриасовые образования массива: 2 — жилы хризолитоносных пегматоидных оливинитов, 3 — породы фоскоритовой серии с обильными включениями всех более ранних пород массива; а — флогопитизированные форстерититы; б — флогопитизированные форстерититы, кальцит-флогопит-монтчеллитовые (монтчеллититы) и кальцит-флогопит-диопсидовые породы, 4 — мелилитизированные якупирангиты и мельтейгиты, 5 — биметасоматические образования на контакте форстерититов со щелочными сиенитами (апофорстерититовые слюдиты и апосиенитовые нефелин-пироксеновые породы), б — брекчия щелочных сиенитов с мелкозернистым флогопит-титанит-пироксеновым цементом, 7 — щелочные эгириновые сиениты, 8 — ийолиты, 9 — порфировые оливинсодержащие фации меланократовых щелочных пород (а — меланефелиниты, оливиновые меланефелиниты и мельтейгиты; б — нефелиновые пикриты и оливиновые мельтейгиты), 10 — мелилитовые породы (мелилитоциты, кугдиты, ункомпагриты), 11 — оливиниты, перовскитовые руды (а) и их фации, обогащенные перовскитом (б); 12 — доломиты кембрия (а) и их мраморизованные фации (б); 13 — разломы.

3) мощное кольцевое тело меланократовых фойдолитов и фойдитов (мельтейгиты, якупирангиты, меланефелиниты, оливиновые меланефелиниты, нефелиновые пикриты);

4) небольшие штокообразные тела ийолитов; главная масса этих пород, вероятно, консолидирована ниже уровня современного среза;

5) мелкие штоки и жилы щелочных и редко нефелиновых сиенитов;

6) мощное полукольцевое тело форстерититов, которые, по нашему мнению, являются кумулятами фоскоритовой интрузии, так как

в определенных зонах этой фазы преобладают фоскориты. К этому комплексу относятся маломощные кальцитовые жилы, пересекающие форстерититы.

В процессе многофазной интрузивной деятельности и по ее завершении массив претерпел многократные блоковые подвижки, в основном по вертикали. Контактные изменения доломитов кембрия, вмещающих массив, ограничены термальной перекристаллизацией (в зоне до 300 м мощностью) с превращением вблизи контакта в форстерит-периклазовые мраморы.

Методом ICPMS и РФА был исследован 41 образец всех разновидностей пород массива Кугда на главные элементы, а также содержания Zr и Hf (табл. 1-4).

Средние содержания Zr и Hf в исследованных образцах заметно превышают концентрации этих элементов других формаций. Средние содержания циркония и гафния в породах массива

Таблица 4. Распределение главных элементов (мас. %) в породах массива Кугда (41 образец)

№ Образца	Порода	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Сумма
KX-86	Мельтейгит	43.40	4.37	8.30	13.87	0.17	8.76	13.55	3.48	2.90	1.06	99.86
KX-81a	Мельтейгит	44.92	4.93	8.57	12.56	0.163	7.71	12.94	4.88	2.77	0.53	99.97
Kx-47	Мельтейгит	43.11	2.45	3.28	14.14	0.22	24.36	10.37	1.95	1.02	0.07	100.97
Kx-135	Мельтейгит	45.04	3.69	9.77	12.16	0.61	8.85	11.57	3.99	3.71	0.37	99.76
KX-816	Мельтейгит	46.90	2.64	12.32	11.78	0.40	8.47	11.71	3.08	2.28	0.29	99.87
KX-27	Мельтейгит	37.35	2.45	13.55	7.92	0.20	25.27	8.26	2.64	2.25	0.09	99.98
KX-85a	Сиенит	61.64	0.42	15.48	5.15	0.046	1.40	2.60	4.51	8.20	0.08	99.53
Kx-29	Сиенит	57.75	1.95	9.58	10.50	0.12	2.15	4.07	6.00	6.40	0.09	98.61
Kx-30	Сиенит	60.45	1.04	11.74	9.23	0.11	1.43	2.51	5.05	8.01	0.20	99.77
Kx-856	Сиенит	61.64	0.42	15.48	5.15	0.05	1.40	2.60	4.51	8.20	0.08	99.53
Kx-122	Сиенит	59.18	1.91	9.51	12.89	0.09	1.00	1.85	8.59	4.43	0.05	99.50
Kx-125	Сиенит	61.21	1.20	17.71	4.25	0.06	1.15	1.54	6.58	5.35	0.20	99.25
KX-35	Оливинит	32.78	3.65	0.8	18.45	0.241	41.57	2.16	0.15	0.04	0.05	99.89
KX-12	Перовскитовая руда	12.33	27.72	0.89	22.36	0.158	18.44	17.91	0.13	0.03	0.07	100.03
KX-9	Оливинит	27.98	4.98	1.13	27.94	0.26	36.13	1.32	0.07	0.11	0.06	99.98
KX-0	Оливинит	21.37	7.78	1.45	34.91	0.309	32.29	1.49	0.04	0.03	0.13	99.80
Kx-114	Оливинит	32.90	1.49	2.50	20.33	0.29	40.67	0.77	0.08	0.97	0.06	100.06
Kx-35	Оливинит	32.78	3.65	0.80	18.45	0.24	41.57	2.16	0.15	0.04	0.05	99.89
KX-14	Перовскитовая руда	32.90	1.49	2.50	20.33	0.29	40.67	0.77	0.08	0.97	0.06	100.06
KX-51	Мелилитолит	35.85	4.82	8.26	13.8	0.131	7.3	24.64	3.57	1.58	0.08	100.03
Kx-20	Мелилитолит	34.44	5.40	3.33	15.00	0.11	9.34	30.61	1.62	0.10	0.06	100.01
Kx-25	Мелилитолит	43.12	0.50	2.83	5.82	0.06	14.27	31.60	1.53	0.12	0.07	99.92
Kx-24	Мелилитолит	41.35	0.58	2.75	7.50	0.09	17.61	26.73	3.11	0.15	0.05	99.92
Kx-97	Мелилитолит	40.54	3.76	7.33	13.49	0.14	9.68	20.82	2.72	1.26	0.09	99.83
Kx-63	Мелилитолит	41.00	0.81	3.23	9.62	0.08	13.47	30.30	1.29	0.11	0.05	99.96
Kx-23/1	Мелилитолит	41.91	0.65	2.67	8.13	0.10	19.09	26.05	1.13	0.11	0.05	99.89
Kx-31	Мелилитолит	34.72	4.83	4.61	13.56	0.14	9.71	24.46	1.98	0.68	0.13	94.82
KX-52	Мелилитолит	42.24	0.54	2.79	6.66	0.08	15.94	29.17	2.32	0.14	0.06	99.94
Kx-84	Ийолит	46.66	3.03	14.18	9.11	0.10	4.28	10.08	10.33	2.22	0.06	100.05
Kx-28	Ийолит	41.70	2.10	17.37	5.45	0.11	3.76	12.10	12.30	3.13	1.97	99.99
Kx-32	Ийолит	42.18	2.34	17.05	9.64	0.17	5.51	10.65	8.23	3.75	0.46	99.98
KX-21	Ункомпагрит	42.24	0.54	2.79	6.66	0.08	15.94	29.17	2.32	0.14	0.06	99.94
KX-34	Уртит	41.17	1.96	19.57	8.4	0.13	5.13	10.18	9.18	4.10	0.13	99.95
Kx-43	Форстеритит	35.17	0.22	6.06	8.38	0.25	47.57	0.83	0.44	1.02	0.05	99.99
Kx-45	Форстеритит	24.31	9.54	13.90	12.91	0.20	30.05	5.95	0.27	2.92	0.07	100.12
Kx-88	Форстеритит	37.13	0.85	4.96	8.29	0.20	40.48	0.76	0.46	2.77	0.05	95.95
KX-90	Фоскорит	36.48	0.64	5.33	8.32	0.22	42.84	0.78	0.45	2.19	0.05	97.30
KX-99-10	Дайка	42.97	3.72	8.01	12.62	0.17	11.44	13.33	1.38	3.73	0.43	97.80
KX-110-15	Дайка	43.01	3.85	9.84	13.41	0.22	8.70	13.11	3.23	2.08	0.39	97.84
KX-61	Кугдит	42.24	0.54	2.79	6.66	0.08	15.94	29.17	2.32	0.14	0.06	99.94
KX-87	Якупирангит	41.70	2.10	17.37	5.45	0.11	3.76	12.10	12.30	3.13	1.97	99.99

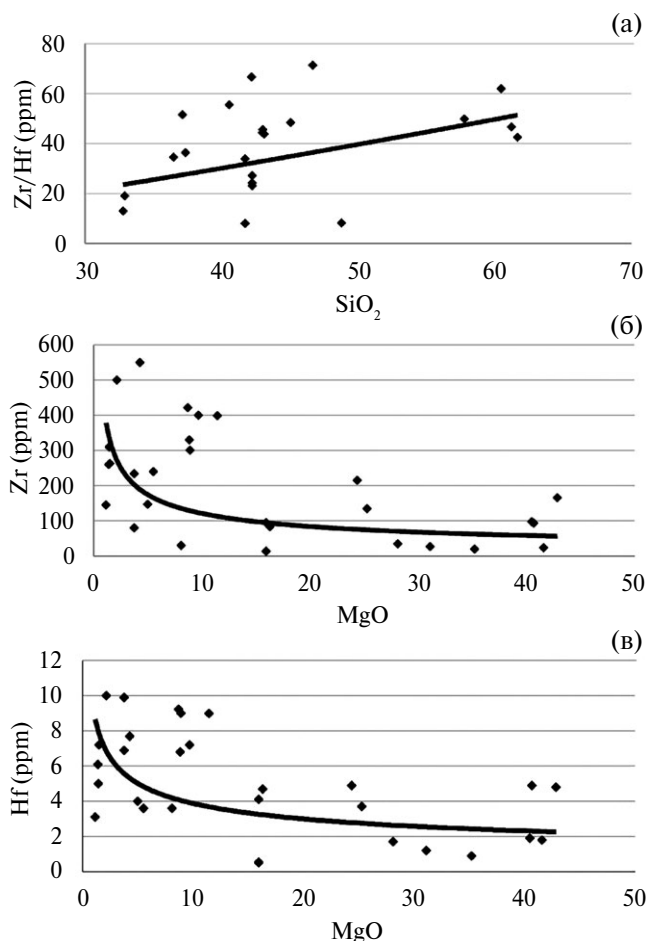


Рис. 2. (а) — график распределения Zr/Hf в зависимости от SiO<sub>2</sub> в породах массива Кугда; (б) — график распределения Zr в зависимости от MgO в породах массива Кугда; (в) — график распределения Hf в зависимости от MgO в породах массива Кугда.

Кугда превышают концентрацию в хондритах Zr в 27 раз, Hf — в 14 раз. В некоторых разновидностях массива (сиениты) содержание циркония 3750 ppm превышает хондритовую величину в 300 раз и близко к концентрации в нефелиновых сиенитах Ловозерского массива, с которыми связаны суперкрупные месторождения циркония и гафния. В процессе эволюции щелочной магматической системы Кугды отмечается рост концентраций Zr и Hf от ранних пород массива (оливиниты, мелилитовые породы) к остаточным продуктам дифференциации (сиенитам и фоскоритам) в карбонатитовом комплексе (рис. 2а,б,в).

В процессе эволюции магматической системы Кугда отмечается заметное фракционирование Zr и Hf: отношение в более поздних продуктах дифференциации, например в некоторых сиенитах, возрастает почти в пятнадцать раз по

отношению к хондритовому (McDonough, Sun, 1995).

Эволюция ультраосновной — щелочной — магматической системы комплекса Кугда определялась процессами кристаллизационной дифференциации, сопряженной с явлениями магматической расслоенности, которая в большинстве случаев является следствием гравитационно-конвективного механизма (Cawthorn, 1986).

Необходимо отметить, что некоторые разновидности пород массива Кугда не являются расплавами, а носят кумулятивный характер, т.е. являются скоплением отдельных минералов, что, несомненно, влияет на распределения Zr и Hf и может несколько изменить установленные закономерности.

Отношение Zr/Hf в дайковой породе, приближающейся по составу к первичной магме массива Кугда, довольно близко к хондритовому отношению — 37. Интересно отметить, что более ранние интрузивные фазы Кугды — перовскитовые руды, оливиниты, мелилитолиты, мельтейгиты и ийолиты — имеют близкие к хондритовому отношению Zr/Hf (табл. 3), в то время как в самых поздних фазах это отношение возрастает. Наши исследования (Когарко, 2016) показали, что коэффициент распределения Hf в щелочных пироксенах заметно выше по сравнению с Zr. Отсюда следует, что фракционирование этого минерала приводит к росту Zr/Hf отношения в остаточных жидкостях. Малые вариации Zr/Hf отношения в более ранних интрузивных фазах и их близость к хондритовой величине свидетельствуют о близости коэффициентов распределения Zr и Hf главных минералов этих пород — оливинов и мелилитов.

В третьей и четвертой фазах массива Кугда роль пироксенов резко возрастает: например, в мельтейгитах, якупирантитах и ийолитах пироксен является важным породообразующим минералом. В качестве геохимического следствия активного фракционирования пироксена в более поздних продуктах дифференциации — сиенитах и форстерититах — резко возрастает отношение Zr/Hf (табл. 3). Другим минералом, концентрирующим цирконий до 400 ppm и Hf до 15–20 ppm, является перовскит, который имеет очень широкое поле кристаллизации в породах массива Кугда, в особенности в наиболее ранних породах — оливинитах. Наши данные показали, что отношение Zr/Hf в перовскитах оливинитов колеблется в пределах 23–27, то есть заметно

ниже хондритового и этой величины в первичной магме. Учитывая, что перовскит в оливинитах является породообразующим минералом, достигая рудных концентраций, можно заключить, что именно кристаллизация этого минерала привела к заметному фракционированию Zr и Hf и является главной причиной некоторого повышения Zr/Hf отношения во 2-й фазе интрузии — мелилитолитах (до 54).

Таким образом, проведенные исследования убедительно показали, что главным процессом формирования массива Кугда была непрерывная кристаллизационная дифференциация, сопровождавшаяся заметным фракционированием породообразующих и акцессорных минералов (пироксен, перовскит).

В процессе эволюции магматической системы Кугды установлено значительное фракционирование Zr и Hf. Благодаря более высокому коэффициенту распределения гафния в пироксенах и перовскитах в конечных продуктах дифференциации значительно возрастает отношение Zr/Hf.

Около 200 км к северо-западу от комплекса Кугда располагается самый крупный в мире щелочно-карбонатитовый Гулинский комплекс. Сопоставление геохимии стратегических металлов Zr и Hf в обоих массивах показало целый ряд общих закономерностей. 1. Оба массива характеризуются повышенными содержаниями Zr и Hf, причем концентрации увеличиваются в процессе длительной дифференциации магматической системы и достигают максимальных значений в фоскоритах и нефелиновых сиенитах, в которых концентрации Zr и Hf становятся близкими к экономически значимым; 2. Отношение Zr/Hf закономерно возрастает от ранних пород — дунитов к более поздним породам — мельтейгитам, ийолитам и на заключительных этапах дифференциации — сиенитам и фоскоритам. В карбонатитовых массивах Гулинского комплекса отношение Zr/Hf существенно выше; 3. Главной причиной роста Zr/Hf отношения является широкое поле магматической кристаллизации щелочного пироксена (и амфибола), в которых, согласно нашим данным (Когарко, 2016), коэффициент распределения гафния (0.58) выше по сравнению с цирконием (0.40). Мы применили уравнение Релея, позволяющее рассчитать вариации концентраций микрокомпонента в расплаве в ходе фракционной кристаллизации, и уравнение баланса масс, описывающее процесс равновесной и фракционной кристаллизации:

$$C^L = C^0(F^L)^{K-1}$$

(фракционная кристаллизация),

$$C^L = C^0 / (F^L + K(1 - F^L))$$

(равновесная кристаллизация),

где  $C^L$  — концентрация в расплаве в данный момент;  $C^0$  — концентрация в расплаве до начала кристаллизации,  $F^L$  — доля оставшегося расплава,  $K$  — коэффициент распределения. Используя эти уравнения и принимая величину коэффициентов распределения Zr и Hf, оцененную нами в равновесии пироксен–щелочной расплав (Когарко, 2006), мы оценили количество клинопироксена, которое должно отфракционировать, чтобы обеспечить увеличение отношения Zr/Hf от 31 в первичных магмах Гулинского массива до 51 в конечных продуктах — фоскоритах. Полученные величины — 0.26 в случае равновесной кристаллизации и 0.21 при фракционной кристаллизационной дифференциации — согласуются с петрографическими исследованиями, показавшими, что эти значения реалистичны, в особенности на средних этапах эволюции щелочно-карбонатитовой системы при формировании мельтейгитов и ийолитов. Таким образом, главным процессом, ответственным за накопление Zr и Hf, а также рост отношения Zr/Hf в поздних продуктах дифференциации первичных магм Полярной Сибири, является кристаллизационная дифференциация.

Существенным отличием дифференциации Гулинского массива и комплекса Кугда являются различия в первичных магмах. Большинство исследователей полагают, что первичная магма Гулинского массива имела меймечитовый состав, в то время как первичная магма Кугды была близка по составу к нефелиновому мелилиту, обогащенному углекислотой. Наши экспериментальные данные фазовых равновесий мелилитовых расплавов показали, что поле кристаллизации перовскита заметно расширяется в ларнит-нормативных составах, оливинитах, обогащенных углекислотой. Действительно, в самых ранних породах Кугды — оливинитах — достигается поле кристаллизации перовскита. Генезис перовскитовых руд связан с процессами магматической расслоенности оливинитов. Интересно отметить, что в Гулинском массиве перовскит выделяется только в карбонатитовом комплексе на значительно поздних стадиях. Перовскит массива Кугда, обладая значительно более низким отношением Zr/Hf по сравнению с хондритом, заметно влияет вместе с пироксе-

ном на уменьшение этого отношения в более поздних породах.

Таким образом, главным процессом рассеяния и концентрирования циркония и гафния в магматических системах массивов Гули и Кугда была непрерывная кристаллизационная дифференциация, сопровождавшаяся заметным фракционированием порообразующих и акцессорных минералов (пироксена и перовскита).

#### *Источник финансирования*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН 8.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Егоров Л.С. (1991) Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере Маймеча-Котуйского комплекса Полярной Сибири). Л.: Недра, 260 с.

Когарко Л.Н. (2016) Геохимия процессов разделения когерентных элементов (Zr, Hf) при глубокой дифференциации высокощелочных магматических систем (Ловозерский комплекс). *Геохимия* (1), 4–10.

Kogarko L.N. (2016) Geochemistry of fractionation of coherent elements (Zr and Hf) during the profound differentiation of peralkaline magmatic systems: a case study of the Lovozero complex. *Geochem. Int.* **54**(1), 1–6.

Когарко Л.Н. (2006) Щелочной магматизм и обогащенные мантийные резервуары. Механизмы возникновения, время появления и глубины формирования. *Геохимия* (1), 5–13.

Kogarko L.N. (2006) Alkaline magmatism and enriched mantle reservoirs: mechanisms, time, and depth of formation. *Geochem. Int.* **44**(1), 3–10.

Когарко Л.Н. (2015) Экспериментальные исследования полей кристаллизации перовскита в ларнит-нормативных высококальциевых магмах, аналогичных кимберлитам. *ВЕСЭМПП-2015*. Москва, 21–22 апреля 2015 г. 33.

Cawthorn R.G. (1996) Layering intrusions. *Developments in Petrology*. Amsterdam – Lausanne – New York – Oxford – Shannon – Tokyo, Elsevier Science B.V. All rights reserved., 531, ISBN Hardbound 0 444 81768 9.

McDonough W.F., Sun S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **120**, 223–253.

## CONDITIONS OF ACCUMULATION AND FRACTIONATION OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM IN ALKALINE-CARBONATITE SYSTEMS

© 2019 L. N. Kogarko

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry Russian Academy of Sciences,  
Russia, 119991 Moscow, Kosygina str., 19  
e-mail: Kogarko@geokhi.ru*

Received: 21.03.2019

Received version received: 17.04.2019

Accepted: 22.04.2019

The patterns of the distribution and fractionation of strategic metals (Zr, Hf) in the Kugda intrusion (Polar Siberia) have been studied. The contents of these elements significantly exceed their concentrations in other rocks (Zr 246 ppm, Hf 7.4 ppm). A significant increase in Zr and Hf from early rocks (olivinite and melilite rocks) to later differentiation products, syenites with up to 570 ppm of Zr and 16 ppm of Hf, has been revealed. During the evolution of the Kuga magmatic system, notable fractionation of Zr and Hf occurred. The Zr/Hf ratios in the dike rock, similar in composition to the primary Kugda Massif magma, and the early intrusions are fairly close to that of chondrite ( $Zr/Hf = 37$  [1]), while in the latest phases this ratio increases by almost 5-fold. Our study showed that the distribution coefficient of Hf ( $K_d = 0.58$ ) in alkaline pyroxenes is noticeably higher than that of Zr ( $K_d = 0.40$ ). Consequently, fractionation of this mineral leads to an increase in the Zr/Hf ratio in the residual liquids. Another mineral concentrating up to 400 ppm of Zr and up to 15–20 ppm of Hf is perovskite, which has a very wide crystallization field in the rocks of the Kugda Massif, especially in the earliest olivinite. The data obtained showed that the Zr/Hf ratio in the perovskite of olivinite varies between 23–27, that is, noticeably below both the chondritic and the primary magma values. Early crystallization of perovskite is the main reason for increasing the Zr/Hf ratio in melilitolites (up to 54). Thus, the main process of forming the Kugda Massif was continuous crystallization differentiation, accompanied by a noticeable fractionation of rock-forming and accessory minerals (pyroxene and perovskite).

**Keywords:** zirconium, hafnium, rare-metal deposits, polar Siberia, rare earths

**(For citation):** Kogarko L.N. Conditions of Accumulation and Fractionation of Zirconium and Hafnium in Alkaline-Carbonatite Systems. *Geokhimiya*. 2019;64(12):1215–1221. DOI: 10.31857/S0016-752564121215-1221)